

CURRENT-COLLECTING CONDUCTIVE FILM AND MANUFACTURE THEREOF

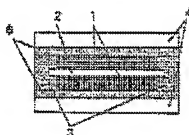
Publication number: JP10004033 (A)
 Publication date: 1998-01-06
 Inventor(s): NAGAKI KOJI
 Applicant(s): SUMITOMO BAKELITE CO
 Classification:
 - international: C08J5/18; C08K5/00; C08K5/01; C08L25/04;
 H01G9/016; C08J5/18; C08K5/00; C08L25/00;
 H01G9/008; (IPC1-7): H01G9/016; C08J5/18;
 C08K5/01; C08L25/04

Also published as:
 JP3117644 (B2)

- European:
 Application number: JP19960154106 19960614
 Priority number(s): JP19960154106 19960614

Abstract of JP 10004033 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a current-collecting conductive film which is lessened in contact resistance, enhanced in mechanical strength, and improved in adhesion to a polarizable electrode by a method wherein the current-collecting conductive film is formed of specific styrene co-polymer resin, conductive agent, and processing oil, where the conductive film is brought into close contact with a solid-state polarizable electrode used for an electric double layer capacitor. **SOLUTION:** A current-collecting conductive film 6 brought into close contact with a solid-state polarizable electrode 1 used for an electric double layer capacitor is formed of styrene-ethylene-butylene-styrene co-polymer resin, conductive agent, and processing oil. Furthermore, it is preferable that the processing oil contains paraffin groups, naphthene groups, and aromatic groups. 20 to 150 pts.wt of the processing oil is added to 100 pts.wt of styrene co-polymer resin, and 10 to 60 pts.wt of conductive agent is added to 100 pts.wt of styrene co-polymer resin and processing oil, where Ketjenblack is used as conductive agent.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-4033

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl.*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/016			H 0 1 G 9/00	3 0 1 F
C 0 8 J 5/18	C E R		C 0 8 J 5/18	C E R
C 0 8 K 5/01			C 0 8 K 5/01	
C 0 8 L 25/04	K F W		C 0 8 L 25/04	K F W

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-154106

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月14日

(71) 出願人 000002141

住友ペークライト株式会社
東京都品川区東品川2丁目5番8号

(72) 発明者 長木 浩司

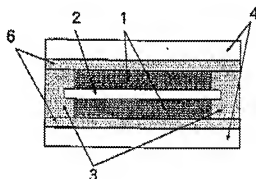
東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友
ペークライト株式会社内

(54) 【発明の名称】 集電用導電性フィルム及び製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電気二重層コンデンサーに使用する固形分極性電極を密着させる集電用導電性フィルムにおいて、体積抵抗値が低く、熱圧着時の破れや切れが生じない機械的強度を有し、分極性電極との密着性に優れ、接触抵抗の低い集電用導電性フィルムを提供する。

【解決手段】 電気二重層コンデンサーに使用する固形分極性電極を密着させる集電用導電性フィルムにおいて、該集電用導電性フィルムがステレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体樹脂と導電剤とプロセスオイルからなる集電用導電性フィルムであり、ステレン-エチレン-プロピレン-スチレン共重合体樹脂と導電剤とプロセスオイルを有機溶剤に分散混合した溶液を糊型性を有する基材に塗布乾燥した後、基材より剥離してなる集電用導電性フィルムの製造方法である。



(2)

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電気二重層コンデンサーに使用する固形分極性電極を密着させる集電用導電性フィルムにおいて、該集電用導電性フィルムが少なくともスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体樹脂と導電剤とプロセスオイルからなることを特徴とする集電用導電性フィルム。

【請求項2】 該プロセスオイルがパラフィン基プロセスオイル、ナフテン基プロセスオイル、アロマトキシレン基プロセスオイルの群から選択される1種または複数種のプロセスオイルであることを特徴とする請求項1記載の集電用導電性フィルム。

【請求項3】 該プロセスオイルが該スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体樹脂100重量部に対して20〜150重量部添加されることを特徴とする請求項1または2記載の集電用導電性フィルム。

【請求項4】 該導電剤が該スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体樹脂と該プロセスオイルの合計100重量部に対して10〜60重量部混合されることを特徴とする請求項1、2または3記載の集電用導電性フィルム。

【請求項5】 該導電剤がケッチェンブラックであることを特徴とする請求項1、2、3または4記載の集電用導電性フィルム。

【請求項6】 電気二重層コンデンサーに使用する固形分極性電極を密着させる集電用導電性フィルムにおいて、該集電用導電性フィルムが少なくともスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体樹脂と導電剤とプロセスオイルからなり、該スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体樹脂と該導電剤と該プロセスオイルを有機溶剤に分散混合した溶液を型型性を有する基材に塗布乾燥した後、基材より剥離してなることを特徴とする集電用導電性フィルムの製造方法。

【請求項7】 該プロセスオイルがパラフィン基プロセスオイル、ナフテン基プロセスオイル、アロマトキシレン基プロセスオイルの群から選択される1種または複数種のプロセスオイルであることを特徴とする請求項6記載の集電用導電性フィルムの製造方法。

【請求項8】 該プロセスオイルが該スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体樹脂100重量部に対して20〜150重量部添加されることを特徴とする請求項6または7記載の集電用導電性フィルムの製造方法。

【請求項9】 該導電剤が該スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体樹脂と該プロセスオイルの合計100重量部に対して10〜60重量部混合されることを特徴とする請求項6、7または8記載の集電用導電性フィルムの製造方法。

【請求項10】 該導電剤がケッチェンブラックであることを特徴とする請求項6、7、8または9記載の集電

2

用導電性フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気二重層コンデンサーに使用する固形分極性電極を密着させる集電用導電性フィルムに関し、特に分極性電極及び電極板に対する接触抵抗の低減と、安定した接触状態や導電性を得るための集電用導電性フィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】電気二重層コンデンサーの基本的な構成は図1に示すように、封口枠体の内側に多孔性セパレータを介して一対の分極性電極を埋設し、この分極性電極を金属電極板で密封して形成される。しかし、この場合分極性電極と金属電極板とは単に接触しているだけで、部分的に接触不良が発生し、内部抵抗の増加を招く恐れがある。これを解決するために、分極性電極と金属電極板との間を図2に示すように導電性接着剤で接着したり、図3に示すように導電性の熱可塑性フィルムを介して熱圧着により接着することによって解決されている。

【0003】しかしながら、分極性電極と金属電極板を導電性接着剤で接着させた場合には、導電性接着剤の硬化状態や残留溶剤の影響により不均一な導電性を示すことが多く、かえって接触抵抗を増し、内部抵抗の上昇を招き、大電流を取り出すことができないという問題があった。また、従来の導電性の熱可塑性フィルムを用いる場合には、フィルムの構成樹脂にポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリアミド、ポリイミド等の熱可塑性樹脂を使用し、この樹脂にアセチレンブラックを分散させ、押出法やカレンダー延張法等の従来公知の成形方法を用いてフィルム化したものであった。その為導電剤の含有量が多くなると成形性が著しく劣り、またフィルム自体の強度も非常に弱いものとなり、逆に導電剤の含有量を少なくすると導電性が著しく低下し、内部抵抗が大きくなるという問題があった。

【0004】従って、導電性の熱可塑性フィルムを成形するにあたっては、導電性とフィルム強度のバランスをとる必要がある。導電剤をアセチレンブラックにした場合は、良好な導電性を得るためには樹脂100重量部に対して60〜100重量部添加する必要があるが、成形性を考慮すると10〜50重量部程度しか添加できず、体積抵抗値をあまり低く出来なかった。また厚みも、高い体積抵抗値をカバーするため20μm以下にしたいところが、成形の問題でせいぜい30〜100μm程度のフィルムしか得られず、導電性が希望のとおりで高くないのが現状であった。その上、導電性を考慮して最小厚みの30μm程度にすると、機械的強度が不足し、熱圧着時に破れや切れ等が生じやすくなり、製品の歩留りが著しく低下するという問題もあった。

【0005】

(3)

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、電気二重層コンデンサーに使用する固形分極性電極を密着させる集電用導電性フィルムにおいて、該集電用導電性フィルムの材料、組成比、製法等を鋭意検討することで、体積抵抗値が低く、熱圧着時の破れや切れが生じない機械的強度を有し、分極性電極との密着性に優れ、接触抵抗の低い集電用導電性フィルムを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、電気二重層コンデンサーに使用する固形分極性電極を密着させる集電用導電性フィルムにおいて、該集電用導電性フィルムが少なくともスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体樹脂と導電剤とプロセスオイルからなる集電用導電性フィルムであり、更に好ましい態様は該プロセスオイルがパラフィン基プロセスオイル、ナフテン基プロセスオイル、アロマ基プロセスオイルの群から選択される1種または複数種のプロセスオイルであり、該プロセスオイルが該スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体樹脂100重量部に対して20～150重量部添加され、該導電剤が該スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体樹脂と該プロセスオイルの合計100重量部に対して10～60重量部混合され、該導電剤がケッチェンブラックである集電用導電性フィルムである。又は、該電気二重層コンデンサーにおいて、該スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体樹脂と該導電剤と該プロセスオイルを有機溶剤に分散混合した溶液を離型性を有する基材に塗布乾燥した後、基材より剥離してなる集電用導電性フィルムの製造方法であり、更に好ましい態様は該プロセスオイルの種類が前述のプロセスオイルであり、該プロセスオイルが該スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体樹脂100重量部に対して20～150重量部添加され、該導電剤が該スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体樹脂と該プロセスオイルの合計100重量部に対して10～60重量部混合され、該導電剤がケッチェンブラックである集電用導電性フィルムの製造方法である。

【0007】

【発明の実施の形態】即ち本発明は、該集電用導電性フィルムの組成に、少なくともスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体樹脂と導電剤とプロセスオイルを含み、これらの材料種類、組成比、製法等を鋭意検討することで、従来の導電性接着剤や導電性の熱可塑フィルムに比べ、体積抵抗値が低く、10～50 μ mの薄膜でも熱圧着時の破れや切れが生じない機械的強度を有し、分極性電極との密着性に優れ、接触抵抗の低い集電用導電性フィルムを得られる知見より完成に至った。ここでスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体樹脂を選択した理由を述べると、封口枠体に好んで使用されるブチルゴムとの加温接着性が優れることと、適用する電気二重層コンデンサーが例えば希硫酸水溶液系の

電解液を使用する場合に、優れた耐電解液性を発揮することが挙げられる。

【0008】本発明に使用されるスチレン-エチレン-ブチレン-スチレン共重合体樹脂（以下、SEBSと記す）は、直鎖状のブロックコポリマーで、比重は0.9～0.95程度、スチレン成分とエチレン-ブチレン成分の比は10/90～35/65程度である。単体で製膜した場合の破断強度は150～450kg/cm²が好ましく、特に好ましくは200～400kg/cm²である。破断強度が150kg/cm²未満のものは、集電用導電性フィルムを形成したとき、熱圧着で破れや切れが発生し易くなり、450kg/cm²を超えるとフィルムが硬くなりすぎて成形が困難になる。また、単体で製膜した場合の破断伸びは400～1200%が好ましく、特に好ましくは500～1000%である。破断伸びが400%未満のものは、やはり集電用導電性フィルムを形成したとき、熱圧着で破れや切れが発生し易くなり、1200%を超えるとフィルムが柔軟になりすぎて、部分的に厚みが不均一になる恐れがあるため好ましくない。このSEBSの特異な性質にトルエン等の有機溶剤に溶解することがある。この性質を利用し溶液状態で使用することもできる。この場合、固形分が20～25%のトルエン溶液で溶液粘度が300～3000cP程度のものが使用しやすい。

【0009】次に本発明に使用するプロセスオイルは、パラフィン基プロセスオイル、ナフテン基プロセスオイル、アロマ基プロセスオイルの群から選択される1種または複数種である。プロセスオイルはSEBSとの相溶性に優れ、SEBSの機械的強度をさらに向上する効果や集電用導電性フィルムの水濡気バリア性の向上、微粘着性付与効果もある。本発明では、特にプロセスオイルの添加で集電用導電性フィルムに微粘着性を付与することで、金属電極板や分極性電極との密着性を高め、接触抵抗を更に低減することができる知見を得た。プロセスオイルは、SEBS100重量部に対して20～150重量部添加されることが好ましく、特に好ましくは40～100重量部である。添加量が20重量部未満では添加効果に乏しくなり、接触抵抗の低減がはかれず、150重量部を超えるとフィルム表面へのフリッドが顕著になり、却って金属電極板と分極性電極との密着性が悪くなり、接触抵抗が高くなったり、封口枠体との密着性が悪くなったりする。

【0010】次に本発明に用いる導電剤は、アセチレンブラックと比較して少量添加で良好な導電性が得られることよりケッチェンブラックの使用が好ましい。ケッチェンブラックはアセチレンブラックの40%程度の添加量で同等の導電性を得ることが出来る。導電剤は、SEBSとプロセスオイルの合計100重量部に対して10～60重量部混合されることが好ましく、特に好ましくは20～40重量部である。添加量が10重量部未満では

(4)

添加効果に乏しく良好な導電性が得られない。また60重量部を超えると導電剤の分散性不良を招いたり、フィルムの機械的強度が不足する可能性があるために好ましくない。

【0011】次に本発明の集電用導電性フィルムの製造方法について述べる。製造方法には従来公知のフィルム製造方法である押出法やカレンダー圧延法等の溶融製膜法が使用できるが、使用するSEBSの特異な性質であるトルエン等の有機溶剤に溶解することを利用した溶液製膜法が好ましく、溶融製膜法では困難である導電剤を高充填した薄膜フィルムの製造が比較的容易にできることを見いだした。この溶液製膜法での集電用導電性フィルムの製造方法の一例を以下に述べる。まず、所定の組成比に計量したSEBS、導電剤とトルエンをボールミルで24時間分散混合し、固形分20%程度のミルペースを調合する。これに所定の組成比に計量したプロセスオイルを攪拌添加し導電性塗料を得る。得られた導電性塗料を離型性を有する基材にドクターブレード法、グラビア法等の従来公知の塗布方法で乾燥後の膜厚が15~30 μm になるように塗布乾燥し、形成した被膜を基材より剥離することで集電用導電性フィルムを得る。

【0012】本発明の集電用導電性フィルムの厚みは、10~80 μm が好ましく、薄くても機械的強度に優れる特徴より、特に好ましくは15~30 μm である。厚みが10 μm 未満では、やはり熱圧着した場合の破れや切れが懸念される。また、厚みが80 μm を超えると導電性が若干低下し、部分的に抵抗値が高くなることがあるため好ましくない。

【0013】

【実施例】

<実施例1>次に本発明の溶液製膜法での一実施例を示す。ただし以下の実施例に限定されるものではない。破断強度352 kg/cm^2 、破断伸度500%のSEBS(クレイトンG1650:シェル化学(株)製)100重量部と導電剤(ケッチェンブラックEC-600J D:ケッチェン・ブラック・インターナショナル(株)

製)50重量部とトルエン480重量部をボールミル中で24時間分散混合しミルペースを得た。このミルペースにSEBS100重量部に対して67重量部のパラフィンプロセスオイル(ダイアナプロセスPW-380:出光興産(株)製)を攪拌添加し固形分31.1%の導電性塗料を得た。この導電性塗料を離型処理を施した基材の38 mPE Tセパレータ上にドクターブレード法で乾燥後の膜厚が25 μm になるように塗布乾燥し、コーティングフィルムを得た。このコーティングフィルムより基材を剥離し、集電用導電性フィルムを製作した。得られたフィルムの体積抵抗値、表面抵抗値と図3に示す電気二重層コンデンサーの基本セルを10個作製した場合の平均内部抵抗値と熱圧着時の破れや切れの有無を表1に示す。

【0014】<実施例2~4>表1に示す配合処方により実施例1と同様の方法でコーティングフィルムを得て、集電用導電性フィルムを製作した。得られたフィルムを用い実施例1と同様の測定を行った結果を表1に示す。

【0015】<比較例1>ポリエチレン樹脂(スミカセンL-211:住友化学(株)製)100重量部にアセチレンブラック(デンカブラック:電気化学工業(株)製)50重量部を混合分散したマスターバッチを押出法で、厚さ40 μm になるように溶融製膜し、比較例の導電性フィルムを得た。得られたフィルムを用い実施例1と同様の測定を行った結果を表2に示す。

<比較例2~4>表2に示す配合処方により比較例1と同様の方法で溶融製膜フィルムを得て、集電用導電性フィルムを製作した。得られたフィルムを用い実施例1と同様の測定を行った結果を表2に示す。

<比較例5~6>表1に示す配合処方により実施例1と同様の方法でコーティングフィルムを得て、集電用導電性フィルムを製作した。得られたフィルムを用い実施例1と同様の測定を行った結果を表1に示す。

【0016】

【表1】

(5)

項 目	7					
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例5	比較例6
スレン-スレン-ブ-スレン-スレン共重合体樹脂 (クレイトンG1650:デュル化学精製)	100	100	100	100	100	100
N-ブチルアミン	0.7	2.5	—	—	1.1	1.0
(9'-イソブチル)エチレン-380:出光興産精製	—	—	100	—	—	—
アクリル酸	—	—	—	2.5	—	—
(9'-イソブチル)エチレン-100:出光興産精製	—	—	—	—	—	—
アクリル酸	—	—	—	2.5	—	—
(9'-イソブチル)エチレン-480:出光興産精製	—	—	—	—	—	—
エチレングラック (BC-600JD:デュル化学・ブ-ラック・インターナショナル精製)	5.0	3.7	6.0	2.5	3.3	8.7
フィルム厚み [μm]	25	25	25	25	25	25
粘着性 [$\text{g}/2.5\text{mm}$]	28	19	41	21	3	152
体積抵抗値 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	0.23	0.22	0.24	0.45	0.21	0.20
表面抵抗値 [Ω/\square]	92	89	95	181	92	80
平均内部抵抗値 [Ω]	0.12	0.12	0.13	0.58	2.19	6.31
破れ等の有無	0/50	0/50	0/50	0/50	0/50	18/50

【0017】

* * 【表2】

項 目	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
N-ブチルアミン (スミタニ-211:住友化学精製)	100	—	50	—
N-ブチルアミン (スミタニ-ブチル)	—	100	—	50
スレン-スレン-ブ-スレン-スレン共重合体樹脂 (クレイトンG1650:デュル化学精製)	—	—	50	50
アクリル酸 (サンカブラック:電気化学工業精製)	50	50	—	—
エチレングラック (BC-600JD:デュル化学・ブ-ラック・インターナショナル精製)	—	—	50	50
フィルム厚み [μm]	40	50	20	50
粘着性 [$\text{g}/2.5\text{mm}$]	密着せず	密着せず	密着せず	密着せず
体積抵抗値 [$\Omega \cdot \text{cm}$]	7.09	9.32	2.39	6.40
表面抵抗値 [Ω/\square]	1772	1883	1198	1280
平均内部抵抗値 [Ω]	13.2	17.2	3.16	10.2
破れ等の有無	21/50	0/50	43/50	0/50

【0018】＜測定方法＞被粘着性の評価は、2.5mm 50 幅の短冊状に切り取った集電体フィルム同士を2kgの

(6)

9
 ゴムローラーで圧着し、20分経過後に180°剥離試験を行い、10g/25mm以上の剥離強度を持つものを良品とした。体積抵抗値及び表面抵抗値は、得られた導電性フィルムより50mm×20mmのサンプルを切り出し、四探針法（ロस्ताP：三菱化学株式会社製）を用いて測定した。平均内部抵抗は、図3に示す電気二重層コンデンサーの基本セルに1kHz、1mAを加え、両端の電圧を測定し算出し、基本的に1Ω以下の内部抵抗をもつものを良品とした。破れ等の有無については、基本セル50個の表面を光学顕微鏡で観察して判別した。

【0019】

【発明の効果】本発明で得られる、集電用導電性フィルムは従来の導電性の熱可塑性フィルムと比較して体積抵抗値が低いため、同一の厚みでも優れた導電性が得られる。また、機械的強度に優れているため従来の導電性の熱可塑性フィルムより薄くても熱圧着時の破れや切れは防止できる。更に、微粘着性を有するため金属電極板や分極性電極との密着性に優れ、接触抵抗を低減でき、適用

10
 した電気二重層コンデンサーの内部抵抗の低減や性能の向上も図ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来の電気二重層コンデンサーの基本的な構成を示す断面図である。

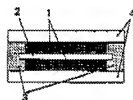
【図2】導電性接着剤で金属電極板と分極性電極を接合させた電気二重層コンデンサーの基本的な構成を示す断面図である。

【図3】導電性フィルムで金属電極板と分極性電極を熱圧着させた電気二重層コンデンサーの基本的な構成を示す断面図である。

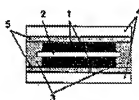
【符号の説明】

- 1・・・分極性電極
- 2・・・多孔性セパレータ
- 3・・・封口枠体
- 4・・・金属電極板
- 5・・・導電性接着剤
- 6・・・集電用導電性フィルム

【図1】



【図2】



【図3】

